

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-12700

⑮ Int. Cl.³

G 03 G 5/05
5/147

識別記号

1 0 4 B
5 0 3

庁内整理番号

8305-2H
6956-2H

⑳ 公告 平成5年(1993)2月18日

発明の数 1 (全7頁)

㉔ 発明の名称 電子写真感光体

㉕ 特 願 昭62-190184

㉖ 公 開 平1-35448

㉗ 出 願 昭62(1987)7月31日

㉘ 平1(1989)2月6日

㉙ 発 明 者 木 村 知 裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

㉚ 発 明 者 川 守 田 陽 一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

㉛ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉜ 代 理 人 弁理士 狩 野 有

審 査 官 菅 野 芳 男

㉝ 参考文献 特開 昭54-1111(JP, A) 特開 昭56-126838(JP, A)

特開 昭58-14795(JP, A) 特開 昭61-94047(JP, A)

特開 昭61-95358(JP, A) 特開 昭61-296354(JP, A)

1

2

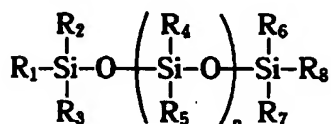
㉞ 特許請求の範囲

1 導電性基体上に感光層を有する電子写真感光体において、少なくとも前記感光体の表面層に、含フッ素樹脂粉体とシリコンオイルを含有し、前記シリコンオイルの含有量が、前記表面層の全固形分に対して25~300p・p・mであることを特徴とする電子写真感光体。

2 前記含フッ素樹脂粉体が四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、六フッ化エチレンプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、二フッ化塩化エチレンの重合体およびそれらの共重合体から選ばれた特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

3 シリコンオイルが下記一般式で示される直鎖シロキサン構造を有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

一般式



式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示し、nは正の

整数である。

4 含フッ素樹脂粉体の量が重量分率で、その含有される層の全固形分量の1~50%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の電子写真感光体。

5 感光層が電荷発生物質および電荷輸送物質を含有し、一層または複数の層から構成される特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

6 前記表面層が保護層である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、特に機械的強度、表面潤滑性、耐湿性、画像性に優れた高耐久電子写真感光体に関する。

〔従来の技術〕

電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた所定の感度、電気特性、光学特性を備えていることが要求される。さらに繰り返し使用される感光体においては、その感光体の表面層、即ち基体より最も離隔する層にはコロナ帯電、トナー現像、紙への転写、クリーニング処理などの電氣的、機械的該力が直接に加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。具体的

には、摺擦による表面の摩耗や傷の発生、また高湿化においてコロナ帯電時に発生するオゾンによる表面の劣化などに対する耐久性が要求されている。

一方、トナー現像、クリーニングの繰り返しによる表面層へのトナー付着という問題もあり、これに対しては表面層のクリーニング性を向上することが求められている。

上記のような要求されている特性を満たすために種々の方法が検討されている。その中の一つとして潤滑剤を添加する方法がある。しかしながら、潤滑剤は一般的には表面移行性を示すため塗膜表面に多く存在し、感光体使用初期においては良い機械的特性を示すものの感光体を使用するにつれて表面が削れ、徐々に潤滑剤を含有した表面部分が失われてゆくために、すぐにその効果が失われてしまうという欠点を有している。

また他の一つの方法として、固体潤滑剤、特に含フッ素樹脂粉体を分散させることも効果的である。含フッ素樹脂粉体を分散した樹脂層を設けることにより、傷、表面クリーニング性、摩耗などにおける耐久性を向上させ、また感光体表面の撥水性、離型性を向上させるための高湿下での表面劣化の防止に対しても有効である。また表面に保護層として設けた場合、オゾンにより劣化を受けやすい電荷輸送材や電荷発生材が表面より隔離され、さらに耐久性が向上する。

しかしながら、この含フッ素樹脂粉体を分散させた塗工液を塗布して塗膜とした場合、この塗膜の最表面には必要とされる含フッ素樹脂粉体が露出せずバインダー樹脂が表面を覆うため、フッ素樹脂の効果が使用時の初期には全く現われず、その結果、例えばクリーニングブレードの反転によるドラム表面の損傷などのトラブルが多発し、その防止のため使用時にトナーや潤滑性粉体をわざわざその表面にまぶしたり、表面を人為的に削るなどの手段を講じなければならず、設備面や労働力の面でコストアップとならざるを得なかった。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明の目的は、上記従来の方法が有する欠点を解消し、感光体の使用初期より潤滑性を付与し、かつ継続的に摺擦による表面に摩耗や傷の発生に対する耐久性、高耐湿性を維持する電子写真感光体を提供すること、繰り返し電子写真プロセ

スにおいて高品位で特に高感度の電子写真感光体を提供することにある。

【問題点を解決するための手段、作用】

本発明は、導電性基体上に感光層を有する電子写真感光体において、少なくとも前記感光体の表面層に、含フッ素樹脂粉体とシリコンオイルを含有し、前記シリコンオイルの含有量が、前記表面層の全固形分に対して25～300p・p・mであることを特徴とする電子写真感光体から構成される。

固体潤滑剤として用いる含フッ素樹脂粉体としては、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、六フッ化エチレンプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、二フッ化塩化エチレン、トリフルオロプロピルメチルシランなどの重合体およびそれらの共重合体などが適宜用いられる。

特に、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、四フッ化エチレンと六フッ化プロピレン共重合体が好ましい。

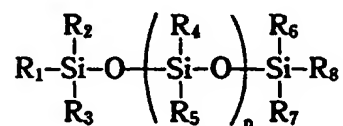
樹脂の分子量や粉体の粒径は適宜選択できる。

含フッ素樹脂粉体の添加量は、分散する層の固形分重量の1～50%が適当である。

また本発明においては、含フッ素樹脂粉体の分散性を良くするために分散助剤として少量の界面活性剤、カップリング剤、レベリング剤などを添加することも有効である。

本発明で用いるシリコンオイルか下記一般式で示される。

一般式



式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれメチル、エチルなどのアルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基またはメトキシ、エトキシなどのアルコキシ基を示し、他の置換基やハロゲン原子などで置換されていてもよい。nは正の整数である。

シリコンオイルの添加量は、表面層の固形分重量に基づいて10p・p・mから1000p・p・mの範囲が適当であり、25～100p・p・mが特に好ましい。

添加量が10p・p・m未満では充分な表面改質

効果が得られず、また $1000\text{p} \cdot \text{p} \cdot \text{m}$ を越える量を添加した場合には残留電位の増加による感度低下など特性面において悪影響を及ぼすことになる。

上記のように、含フッ素樹脂粉体とシリコンオイルを併用することにより、電子写真感光体の使用初期においては表面に存在するシリコンオイルで、また耐久が進み表面が摩耗した後は層中に分散した含フッ素樹脂粉体により、常に感光体表面の潤滑性が維持され、その結果、良好な電子写真特性を初期から持続して得ることができるようになるのである。

分散に用いるバインダー樹脂は、成膜性のある高分子であればよいが、単独でもある程度の硬さを有すること、電荷担体の輸送を妨害しないことなどの点から、ポリメタクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリサルホン、ポリスチレン、スチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体などが好ましい。

電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電性基体の上に設けられる。導電性基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などが用いられる。その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によつて被膜形成された層を有するプラスチックなどを用いることができる。

導電性基体と感光層の中間に、バリヤー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。

下引層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによつて形成できる。下引層の膜厚は $0.1 \sim 5\mu$ 、好ましくは $0.5 \sim 3\mu$ が適当である。

電荷発生物質としてはピリリウム-、チオピリリウム系染料、フクロシアニン系顔料、アントラントロン顔料、ジベンズピレンキノン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、

モノアゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンなどを用いることができる。

電荷輸送物質としては電子輸送性物質と正孔輸送性物質があり、電子輸送性物質としてはクロルアニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントンなどの電子吸引性物質やこれら電子吸引性物質を高分子化したものなどがある。

正孔輸送性物質としてはピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、p-ピロリジノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、1, 3, 3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾンなどのヒドラゾン類、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-メトキシピリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(3)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)

ル)ピラゾリン、1-[レビジル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ピリジル(2)]-3-(α -メチル-p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジェチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(α -ベンジル-p-ジェチルアミノスチリル)-5-(p-ジェチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(p-ジェチルアミノスチリル)-6-ジェチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾールなどのオキサゾール系化合物、2-(p-ジェチルアミノスチリル)-6-ジェチルアミノベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、ビス(4-ジェチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタンなどのトリアリールメタン系化合物、1, 1-ビス(4-N, N-ジェチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-N, N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタンなどのポリアリールアルカン類、トリフェニルアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂などがある。

電荷輸送層は、電荷発生層と電氣的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷担体を受け取るとともに、これらの電荷担体を電荷の存在する表面あるいは導電性基体まで輸送できる機能を有している。この電荷輸送層は電荷発生層の上下いずれに積層されていてもよく、また同一層内に電荷発生物質、電荷輸送物質の両者を含有していてもよい。

本発明の電子写真感光体の製造方法例を電荷発生層上に電荷輸送層を積層する機能分離型感光体

の場合を例にして説明する。

前記電荷発生物質を0.3~10倍量のバインダー樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどの方法でよく分散する。この分散液を下引層を塗布した導電性基体上に塗布乾燥し、0.1~1 μ 程度の塗膜を形成する。

電荷輸送層は電荷輸送物質とバインダー樹脂を溶剤に溶解し、含フツ素樹脂粉体を分散した後、電荷発生層上に塗布する。電荷輸送物質とバインダー樹脂との混合割合は2:1~1:2程度である。

溶剤としてはバインダー樹脂を溶解することのできるものの内、1種または数種類を組合わせて用い得る。

含フツ素樹脂粉体を分散する際には、用いる溶剤とともにホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、コロイドミルなどの方法で分散を行えば容易に均一な分散液を得ることができる。

シリコンオイルを加えるのは分散の前後いずれでもよい。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30~200℃の温度で5分~2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

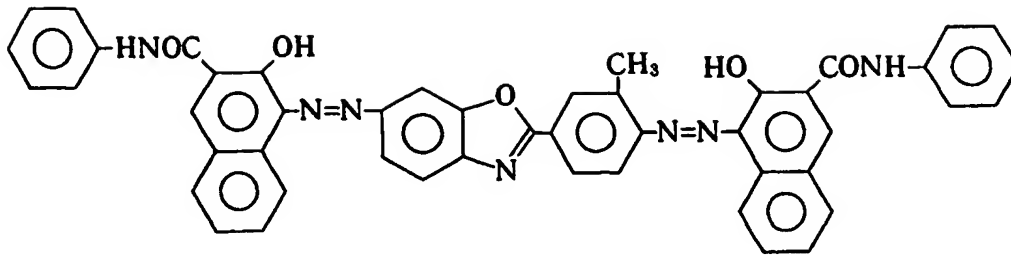
最終的な電荷輸送層の膜厚は5~30 μ 程度である。

【実施例】

実施例 1

直径80mm ϕ 、長さ320mmのアルミシリンダー基体上に、ポリアミド(商品名アミランCM-8000、東レ[®]製)の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1 μ 厚の下引層を設けた。

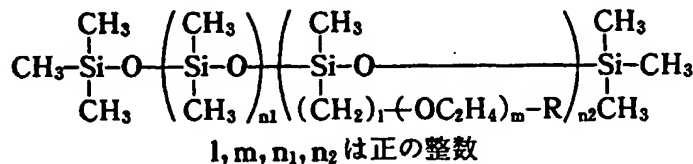
次に下記構造式を有するジスアゾ顔料を10部(重量部、以下同様)、



ポリビニールブチラール（商品名BXL、積水化学製）8部およびシクロヘキサノン50部を1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで20時間分散した。この分散液にメチルエチルケトン70～120（適宜）部を加えて下引層上に塗布し、膜厚0.15μの電荷発生層を形成した。

次にポリメチルメタクリレート10部、含フッ素樹脂粉体としてポリ四フッ化エチレン粉体（商品*

*名ルブロンL-2、ダイキン工業製）5部をモノクロルベンゼン40部、THF15部とともにステンレス製ボールミルで50時間分散し、得られた分散液に、電荷輸送物質としてp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N-β-ナフチル-N-フェニルヒドラゾン10部を溶解し、さらに、この液にシリコンオイルとして次式で示すジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体



をポリメチルメタクリレートとポリ四フッ化エチレン粉体と電荷輸送材を加えた重量の100p・p・m添加して電荷輸送層塗工液を調製した。

この塗工液を電荷発生層上に塗布し、100℃で1時間熱風乾燥して19μ厚の電荷輸送層を形成した。これを試料1とする。

次に試料1において電荷輸送層にシリコンオイルを添加しない塗工液を用いたものを試料1と同様の方法で作成し、これを試料2とする。

この試料1, 2の表面の摩擦係数を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの摩擦係数との比率で比較すると次のようであった。

試料1／ポリエチレンテレフタレート：1.20

試料2／ポリエチレンテレフタレート：6.08

即ち、試料1は試料2の約6分の1の摩擦係数であることがわかった。

次に試料1, 2に対して-5.5KV、コロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙への転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングからなる電子写真プロセスにて画像出しを行なったところ、試料1に関しては、高品位な画像を得ることができた。一方、試料2で画出しの初期ブレードの反転がおこったためドラム表面に傷が発生

し、良好な画像を得ることができなかった。

次に、電荷発生層まで試料1と同じものを塗布したドラムを用意する。このドラム上にポリメチルメタクリレート10部と前記電荷輸送物質10部および試料1で使用したシリコンオイルをポリメチルメタクリレートと電荷輸送材を合わせた重量の100p・p・m、モノクロルベンゼン40部、THF15部の混合溶剤に溶解した溶液を塗布して、乾燥し、19μ厚の電荷輸送層を形成し、これを試料3とする。

試料1, 3を前記電子写真プロセスにて3万枚の通紙画像出しにより耐久性の比較を行なった。

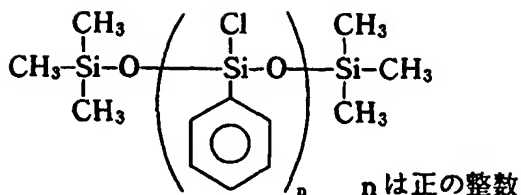
結果を示す。

試料	23℃、55%RH	32℃、90%RH
1	3万枚まで均一、高品位で安定画像	同左
3	7千枚で摺擦傷発生	同左

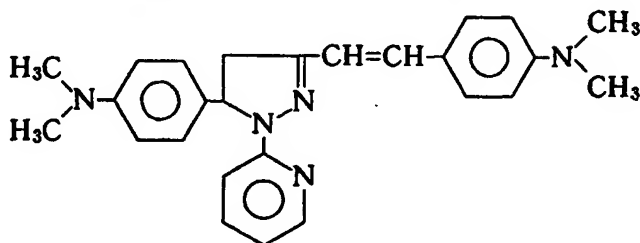
実施例 2

実施例1においてフッ素系樹脂として、ポリフッ化ビニリデン（商品名カイナK-301、ペンワールド社製）を、シリコンオイルとして

11



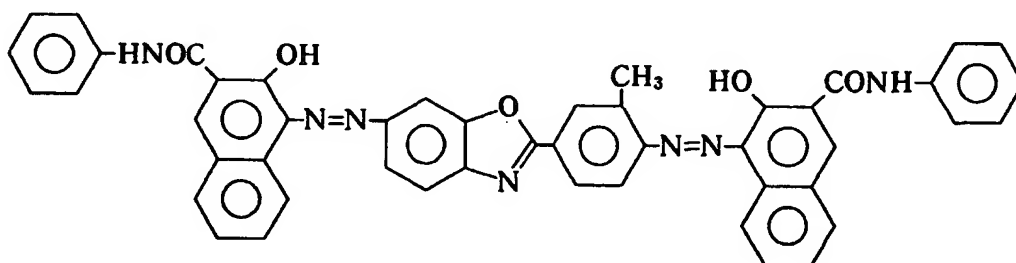
で示すものを用いた場合にも同様の結果が得られ*



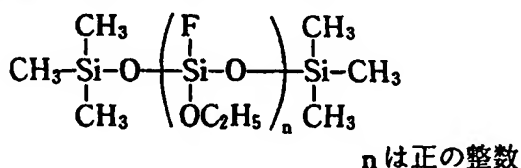
12部とビスフェノールA型ポリカーボネート（商品名ユーピロンS-2000、三菱ガス化学㈱製）10部をジオキサンとジクロルメタンの混合溶剤に溶解した。

15※ この液を下引層上に浸漬塗布し、100℃で1時間熱風乾燥し、17μ厚の電荷輸送層を形成した。

次に下記構造式を有するジスアゾ顔料10部、



ポリ四フッ化エチレン粉体5部および分散助剤としてフッ素系グラフトポリマー（商品名アロンGF-300、東亜合成化学㈱製）をポリ四フッ化エチレン粉体に対し固形分重量比で5%量をビスフェノールZ型ポリカーボネート（三菱ガス化学㈱製）のシクロヘキサノン溶液100部中に添加し、ステンレス製ボールミルにて48時間分散した。分散後の溶液に実施例1で用いた電荷輸送物質10部を加え、さらに、この液に次式で示すシリコンオイルをポリカーボネート、ジスアゾ顔料、電荷輸送材およびポリ四フッ化エチレン粉体を足した重量の200p・p・m添加する。



添加後の溶液を電荷輸送層上に浸漬塗布し、

12

*た。摩擦係数は1:1.15であつた。

実施例 3

直径80mmφ、長さ320mmのアルミシリンダー基体上に、ポリアミド（前出）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、0.5μ厚の下引層を設けた。

次に下記構造式を有するピラゾリン化合物を

100℃で20分間乾燥し、3μ厚の電荷発生層を形成した。これを試料4とする。

次に試料4においてシリコンオイルを添加しない電荷発生層を有する感光体を作成し、これを試料5とする。

試料4、5に関して実施例1と同様に表面の摩擦係数をポリエチレンテレフタレートフィルムの摩擦係数との比率で比較すると次の結果を得た。

35 試料1/ポリエチレンテレフタレート:0.91

試料2/ポリエチレンテレフタレート:6.20

さらに、試料4、5に対して、+5.5KVコロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングからなる電子写真プロセスにて、画像出しを行なったところ、試料4に関しては良好な画像を得ることができたが、試料5に関しては表面潤滑性の不足によるクリーニングブレードの反転からドラム表面に傷がつき良好な画像は得られなかつ

た。

次に試料 4, 5 に関して同上の電子写真プロセスにより 1 万枚の通紙画像出し耐久を行なった。

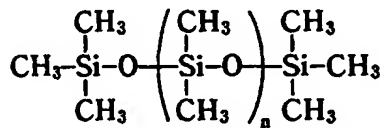
結果を示す。

試料	23℃、55%RH	32℃、90%RH
4	1万枚まで均一高品位で安定画像	同左
5	2千枚で摺擦傷発生 5千枚の時点で電荷発生層削れのため白地部分にカブリ発生	2千3百枚で摺擦傷発生、5千5百枚で白地カブリ発生1千枚でトナー融着発生

実施例 4

直径80mmφ、長さ360mmのアルミシリンドー基体上に、ポリアミド（前出）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μ厚の下引層を設けた。

次に、アルミニウムクロライドフタロシアニン 1部、ビスフェノールZ型ポリカーボネート（前出）10部をシクロヘキサノン60部、シクロヘキサン15部の溶剤に加えたものにポリフッ化ビニリデン粉体4部を混合し、ステンレス製ボールミルにて48時間分散し、分散後にp-ジエチルアミノペンズアルデヒド-N-β-ナフチル-N-フェニルヒドラゾン6部と次式で示すシリコンオイルを固形分の300p・p・m添加し、



n は正の整数

この溶液を下引層上に浸漬塗布し、20μ厚の感光層を設けた。これを試料 6 とする。

次に試料 6 においてシリコンオイルを添加せずに作成した感光体を試料 7 とする。

さらに試料 6 において、ポリフッ化ビニリデン粉体を混合しない溶液で作成した感光体を試料 8 とする。

即ち、試料 6 にはポリフッ化ビニリデンとシリ

コンオイルが含有されているが、試料 7 にはポリフッ化ビニリデン粉体のみ、試料 8 にはシリコンオイルのみが含有されている。

試料 6, 7, 8 に対して実施例 1 と同様に表面摩擦係数を比較すると次の結果となつた。

試料 6 / ポリエチレンテレフタレート : 0.85

試料 7 / ポリエチレンテレフタレート : 5.95

試料 8 / ポリエチレンテレフタレート : 0.85

次に試料 6, 7, 8 に対して-5.5KV コロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙への転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニング工程を有する普通紙電子写真複写機に取り付けて、23℃、55%RH および 32.5℃、90%RH において 5 万枚の通紙画像出し耐久試験を行なった。結果を示す。

試料	23℃、55%RH	32℃、90%RH
6	5万枚まで均一で良好な画像	同左
7	初期クリーニングブレード反転による表面傷が発生し、良好な画像が得られなため耐久試験を中止	同左
8	1万5千枚で摺擦傷発生、5万枚終了時点で削れのため黒色部分の濃度低下 白地部分のトナーカブリを発生	同左 1千5百枚でトナー融着

【発明の効果】

本発明の電子写真感光体は、傷、摩耗などの機械的耐久特性、環境変化に対する安定性などに優れ、電子写真特性の劣化防止、安定化に顕著な効果を奏する。